

Изучение влияния природы кислотных катализаторов на состав продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны

О.В. Яценкова, А.М. Скрипников, С.А. Козлова, Н.М. Иванченко, Б.Н. Кузнецов²

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24

Изучены процессы каталитического гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны при температурах 100–150 °С. В качестве катализаторов гидролиза использовали растворенные минеральные кислоты H_2SO_4 и HCl , а также твердые кислотные катализаторы Amberlyst–15, кислотномодифицированные SBA–15 и Сибунит–4.

Установлено, что максимальный выход моносахаров (96,0 % мас. от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине сосны) достигается при температуре 100 °С в присутствии катализатора 2 % мас. HCl при продолжительности 4 ч и снижается в ряду катализаторов: HCl (100 °С) > SBA–15 (150 °С) > Amberlyst–15 (150 °С) > H_2SO_4 (100 °С) > Сибунит–4 (150 °С) > без катализатора (150 °С).

Лигноцеллюлозные продукты, образующиеся при гидролизе древесины содержат 51,0–55,5 % мас. целлюлозы, 29,2 – 36,7 % мас. лигнина и 1,8 – 11,7 % мас. гемицеллюлоз.

Методами газовой хроматографии, ИКС и химическими изучен состав и строение растворимых и твердых продуктов кислотного гидролиза древесины осины.

Ключевые слова: древесина сосны, катализаторы H_2SO_4 , HCl , твердые кислотные, гидролиз, продукты, растворимые, твердые, состав.

Введение

Среди древесных пород, произрастающих в России, сосна занимает около 1/6 площади всех лесов. Древесина сосны широко используется в химической переработке с целью получения целлюлозы и кормовых дрожжей. В гемицеллюлозах древесины сосны содержится достаточно много D–маннозы [1], имеющей высокую коммерческую привлекательность.

Манноза используется как компонент лекарственных препаратов, в терапии ряда заболеваний, связанных с повышенным уровнем сахара в крови, инфекциями мочевого пузыря, для бактериологической диагностики, исследований антивирусной активности, производства витаминов [2–5]. D–манноза значительно снижает рецидивы урологических инфекций, не уступая по эффективности антибиотикам нитрофурантоиновой группы [6].

Предполагаемый механизм действия маннозы – ингибирование бактериальной приверженности к уроэпителиальным клеткам [7].

Основные способы получения D-маннозы заключаются в изомеризации других гексоз (D-фруктозы, D-глюкозы) или ее выделении непосредственно из растений [8]. Для получения маннозы обычно применяют кислотный, термический, ферментативный гидролиз пищевого сырья – кофейных зерен, апельсиновой цедры, клюквы, яблок, манго [9–13].

Изучение возможности получения маннозы из непищевого древесного сырья представляется весьма перспективным, поскольку содержание маннана в древесине хвойных пород достигает 12% мас. Известно [14], что при гидротермической обработке измельченной хвойной древесины в течение 60 мин при температуре 170–180 °С и давлении водяного пара получили до 90% мас. содержащейся в древесине маннозы.

Имеются сведения [15] о влиянии условий процесса гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на выход сахаров. Установлено, что максимальный выход моносахаров (около 70% от массового содержания гемицеллюлоз в сосне) получен при температуре 150°C, pH=1,65, в течение 60 мин в присутствии трифторуксусной кислоты. В присутствии минеральных кислот HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ выход моносахаров оказался ниже (~60% мас.) за то же время. Применение минеральных кислот при высокой температуре (120–200 °С) процесса двустадийного гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны способствовало интенсивной дегидратации гемицеллюлозных сахаров.

Вместе с тем, серная кислота по-прежнему широко используется в различных способах деполимеризации древесины [16–18], в том числе и при повышенных температурах [19]. Другие методы, разработанные для этой цели, – обработка древесины горячей водой и щелочью, взрывной автогидролиз, пиролиз, обработка микроволнами [20, 21], также предусматривают проведение реакций в жестких условиях, а получаемые сахара легко подвергаются дегидратации и превращаются в продукты с низкой молекулярной массой [22].

Ранее нами выполнены исследования по влиянию концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы в мягких условиях – при 100°C и атмосферном давлении [23]. Актуальной задачей остается определение влияния типа катализатора и условий процесса гидролиза гемицеллюлоз хвойной древесины для селективного их удаления, без разрушения связей между мономерами глюкозы в целлюлозе.

В настоящее время все больше исследований посвящается изучению гидролиза гемицеллюлоз в присутствии твердых кислотных катализаторов [24–26]. Преимущества

использования твердых кислотных катализаторов, по сравнению с растворами минеральных кислот, заключаются в экологической безопасности, отсутствии коррозионной активности и дополнительных затрат на нейтрализацию полученных гидролизатов. Замена растворимых катализаторов на экологически безопасные твердые кислотные также позволяет решать проблему отделения продуктов реакции от катализатора и обеспечить его многократное использование [27].

Анализ литературы указывает на рост числа исследований, направленных на создание эффективных углеродных каталитических систем для гидролиза растительного сырья [28–30]. Мезопористые силикатные материалы (например семейства SBA) также весьма привлекательны для синтеза новых катализаторов благодаря тому, что обладают большой площадью удельной поверхности (до 1000 м²/г) и большим объемом пор [31, 32], имеют толстые стенки и прочную высокоупорядоченную 2D гексагональную пористую структуру [33, 34].

Основная сложность, связанная с гетерогенно–каталитическим гидролизом древесины, заключается в обеспечении эффективного контакта твердого катализатора с твердым реагентом. Повышение эффективности процесса гидролиза гемицеллюлоз из древесины может достигаться путем ее механической активации. При этом возрастает реакционная способность гемицеллюлоз в гидролизе и увеличивается селективность по основным целевым продуктам.

Целью настоящего исследования являлся подбор условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии растворенных или твердых кислотных катализаторов, обеспечивающих максимальный выход моносахаров.

Экспериментальная часть

Исходные материалы и реактивы, катализаторы

В качестве исходного сырья для гидролиза гемицеллюлоз древесины и получения растворов моносахаров использовали древесные опилки (фракция 2 – 5 мм) сосны обыкновенной (*Pinus Sylvestris L.*), произрастающей в Красноярском крае.

В качестве растворенных катализаторов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны использовали серную кислоту «хч» ГОСТ 4204–77 или соляную кислоту «хч» ГОСТ 3118–77. Все растворы готовили с использованием дистиллированной воды ГОСТ 6709–72.

В качестве твердых кислотных катализаторов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны использовали кислотномодифицированные SBA–15 и Сибунит–4. Модифицирование углеродного мезопористого материала Сибунит–4 проводили, обрабатывая его сначала водным раствором азотной кислоты (35 % об. HNO₃), а затем

дополнительно дымящейся серной кислотой по методике, изложенной в [35]. Двустадийное модифицирование мезопористого SBA-15 включало прививку 3-меркаптопропилтриметоксисилана и окисление меркаптогрупп до $-\text{SO}_3\text{H}$ с использованием 30%-ного пероксида водорода.

Текстурные свойства модифицированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N_2 на установке ASAP-2420 (Micromeritics, США) при $T=98\text{ K}$ в интервале относительных давлений (P/P^0) 0,06–0,99 с шагом 0,015. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели BET в интервале P/P^0 0,06–0,25, внутренний объем пор – по методу «Singlepoint BET», а распределение пор по размерам получали по уравнению изотермы ВЖН.

Концентрацию кислотных групп на поверхности катализаторов определили кислотно-основным титрованием гидроксидом натрия.

В результате прививки функциональных групп для всех образцов катализаторов наблюдается закономерное уменьшение площадей удельной поверхности и размеров пор по сравнению с исходными Сибунитом-4 и SBA-15 (табл. 1).

Таблица 1 – Текстурные характеристики катализаторов

Исходный и модифицированный материал	$S_{\text{BET}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$\langle d \rangle_{\text{пор}}, \text{нм}$	$C_{\text{кисл. групп}}, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$
Исходный Сибунит-4	379	0,63	6,6	0,039
Кислотномодифицированный Сибунит-4	267	0,36	5,3	0,482
Исходный SBA-15	550	0,82	5,9	–
Кислотномодифицированный SBA-15	417	0,59	5,6	0,705

Гидролиз древесины сосны

Навеску воздушно-сухой древесины сосны в количестве 10 г помещали в трехгорлую круглодонную колбу из термостойкого стекла объемом 500 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем приливали 150 мл водного раствора 2% мас. H_2SO_4 или 2% мас. HCl . Гидролиз проводили при атмосферном давлении, температуре 100°C , в течение 1–4 ч, при интенсивности перемешивания 14 об/с. По истечении заданного времени полученный гидролизат остужали в ледяной ванне, отфильтровывали на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом, переливали в бюкс, закрывали притертой крышкой и анализировали на газовом хроматографе. Негидролизированный древесный остаток промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103°C . Конверсию древесины определяли весовым методом с точностью $\pm 2\text{--}3\%$.

Воздушно–сухую древесину сосны перед гидролизом с твердыми катализаторами подвергали механоактивации в планетарной мельнице АГО–2 в течение 30 мин при центробежном ускорении, развиваемом мелящими телами, 60 g. Планетарная мельница оснащена двумя барабанами, вращающимися вокруг центральной оси и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении. В барабаны загружали древесные опилки (фракция 2–5 мм) и мелющие тела (стальные шарики диаметром 3–8 мм).

Гидролиз гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии твердых кислотных катализаторов проводили при температуре 110–150 °С во вращающемся стальном автоклаве с внутренней фторопластовой пробиркой объемом 35 мл, помещенном в металлический воздушный термостат. Скорость вращения автоклава составляла 11 об/мин. Смесь древесины сосны (0,2 г) и твердого катализатора (0,2 г) помещали в пробирку и заливали 5 мл дистиллированной воды. Продолжительность гидролиза варьировалась от 1 до 4 ч. По истечении заданного времени реактор охлаждали и полученный гидролизат отделяли от гидролизованной древесины и твердого катализатора на воронке Бюхнера на бумажном фильтре под вакуумом. Катализатор и негидролизированный древесный остаток промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 103°С, а гидролизат переливали в бюкс и анализировали на газовом хроматографе.

Анализ гидролизатов

Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке VF- 624ms длиной 30 м, внутренним диаметром – 0,32 мм. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации по методике [36] с образованием триметилсилильных производных.

Выход моносахаров из гемицеллюлоз древесины сосны рассчитывали в соответствии с [37].

В качестве стандартов для анализа использовали глюкозу (Panreac, Германия), ксилозу (Panreac), маннозу (Panreac, Германия), арабинозу (Panreac, Германия), галактозу (Panreac, Германия), сорбит (Panreac, Германия).

Анализ древесины и лигноцеллюлозы сосны

Содержание гемицеллюлоз и целлюлозы в древесине и лигноцеллюлозе сосны определяли по [38], для чего проводили разделение легкогидролизуемых (ЛГПС) и трудногидролизуемых (ТГПС) полисахаридов, используя различные условия гидролиза.

Определение лигнина проводили по методу Класона с использованием 72% H_2SO_4 [39, 40]. Перед проведением анализов выполняли обессмоливание древесных опилок в соответствии со стандартным методом ANSI/ASTM D 1105. Для определения зольности высушенные опилки прокаливали в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре $575 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 3–4 ч до полного удаления углерода (отсутствие черных точек), затем остужали и охлаждали в эксикаторе, взвешивали и продолжали прокаливать по 1 ч до достижения постоянной массы [41]. Химический состав древесины сосны (% от массы абс. сух. древесины): целлюлоза 47,6; лигнин 28,0; гемицеллюлозы 17,0; экстрактивные вещества 7,6; зола 0,3.

ИК-спектры древесины и лигниноцеллюлозы были сняты на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия)¹ в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

Результаты и обсуждения

Гидролиз древесины сосны в присутствии растворенных катализаторов

Ранее, при изучении процесса гидролиза гемицеллюлоз древесины березы, провидимого в мягких условиях (при температуре 100°C и атмосферном давлении), нами установлено [23], что выход целевого продукта (ксилозы) зависел от концентрации сернокислотного катализатора и продолжительности гидролиза. Максимальные выходы ксилозы получены при гидролизе древесины березы 2 и 3%-ной H_2SO_4 .

С целью подбора оптимальных условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны, обеспечивающих максимальный выход моносахаров, изучили влияние типа кислотного катализатора, жидкостного модуля и продолжительности гидролиза. В качестве растворенных катализаторов гидролиза выбраны сильные неорганические кислоты H_2SO_4 и HCl . Их концентрация в реакционном растворе составляла 2% мас.

Изучено влияние катализаторов и продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре 100°C . Обнаружено, что при аналогичных условиях гидролиза степень конверсии древесины сосны в присутствии серной кислоты ниже, чем в присутствии соляной, и составляет 17–23 % мас. и 20–28 % мас. соответственно (рис. 1).

Установлено, что выход моносахаров из гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии 2% мас. HCl в течение 1–4 ч также оказался выше, чем в присутствии 2%

¹ ИК-спектры сняты в Красноярском региональном центре коллективного пользования СО РАН

мас. H_2SO_4 (рис. 1). Максимальный выход моносахаров (94,0 – 96,0 % мас.) из гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии 2% мас. HCl соответствует продолжительности гидролиза 2–4 ч. В растворе, содержащем 2% мас. H_2SO_4 , максимальный выход моносахаров из гемицеллюлоз составил 90% мас. в течение 4 ч. Вероятно, это обусловлено более высокой концентрацией ионов водорода в растворе соляной кислоты.

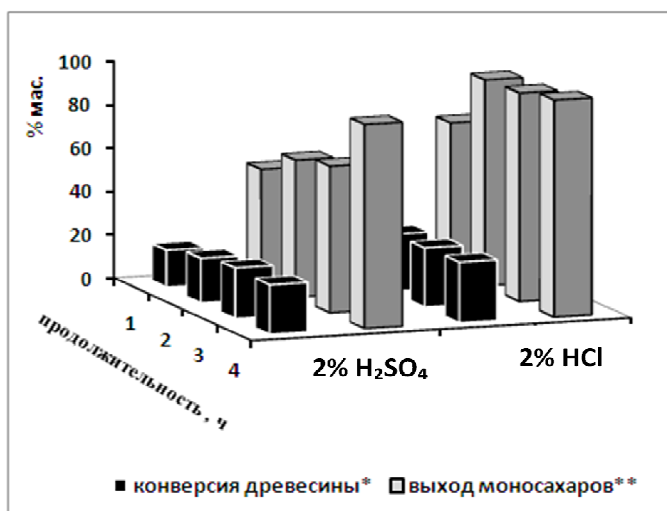


Рис. 1. Влияние катализаторов и продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре $100^{\circ}C$ и жидкостном модуле 15 (*от массы абс. сух. древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне)

Жидкостный модуль гидролиза является важным макрокинетическим параметром, позволяющим регулировать как степень конверсии древесины, так и выход моносахаров. Влияние жидкостного модуля гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на конверсию древесины и выход моносахаров в присутствии H_2SO_4 иллюстрируется рисунком 2.

В условиях гидролиза гемицеллюлоз сосны при жидкостном модуле 8 степень конверсии древесины составила 9,5% мас. в течение 2 ч, а выход моносахаров – 18% мас. (от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне). Повышение жидкостного модуля гидролиза до 15 увеличило степень конверсии древесины до 20,5% мас., а выход моносахаров из гемицеллюлоз – до 63% мас. (рис. 2). Дальнейшее повышение жидкостного модуля гидролиза до 20 незначительно увеличило степень конверсии древесины (23,2% мас.), однако при этом заметно снизился выход моносахаров (50% мас.). Наблюдаемое снижение выхода моносахаров при увеличенном жидкостном модуле связано с происходящими (в присутствии бóльшего количества серной кислоты) побочными реакциями с продуктами гидролиза гемицеллюлоз. Дальнейшее изучение гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны происходило при жидкостном модуле 15.

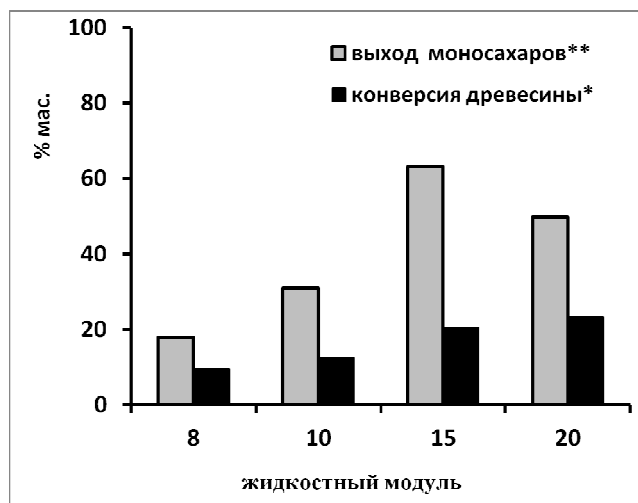


Рис. 2. Влияние величины жидкостного модуля гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на ее конверсию и выход моносахаров при температуре 100°C (катализатор 2% мас. H_2SO_4 , продолжительность 2 ч) *от массы абс. сух. древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне

Изучено влияние продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на состав гидролизатов. Из данных, представленных на рисунке 3, следует, что с увеличением продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны происходит наибольшее увеличение содержания маннозы в составе гидролизатов, полученных в присутствии как сернокислотного, так и солянокислотного катализатора. Максимальное содержание маннозы (5,6 г/л), обнаружено в гидролизате, полученном из древесины сосны в течение 4 ч в присутствии 2% мас. HCl (рис. 3 Б). Помимо маннозы (~ 50% от массы гемицеллюлоз в древесине сосны), в данном гидролизате присутствует ксилоза (~ 24% мас.), арабиноза (~ 5% мас.), галактоза (~ 8% мас.) и глюкоза (~ 9% мас.).

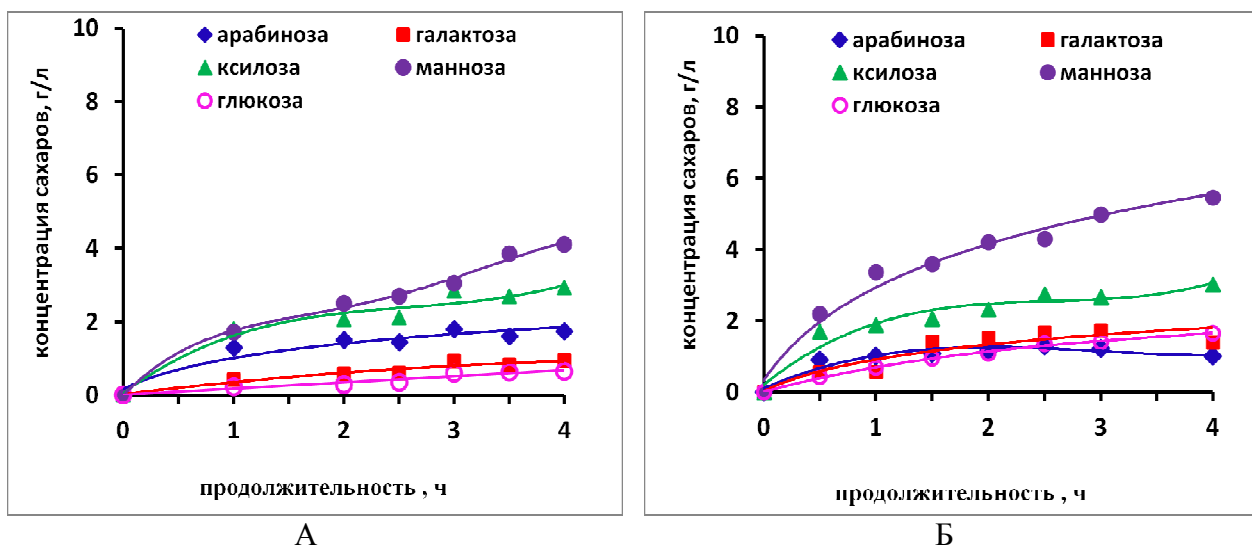


Рис. 3. Влияние продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на содержание моносахаров в гидролизатах при температуре 100°C и жидкостном модуле 15 (А – катализатор 2% мас. H_2SO_4 , Б – катализатор 2% HCl)

Наряду с увеличением содержания маннозы, в гидролизатах в присутствии 2% мас. HCl снизилось содержание арабинозы с 1,2 г/л до 1,0 г/л в течение 4 ч (рис. 3 Б). В целом, концентрация арабинозы в гидролизатах оказалась ниже в присутствии соляной кислоты, по сравнению с гидролизатами, полученными с сернокислотным катализатором (1,2 г/л и 1,8 г/л соответственно). Установлено, что арабиноза в гидролизатах с соляной кислотой подвергалась вторичным превращениям, приводящим к снижению ее выхода и образованию до 0,5 г/л фурфурола. Это согласуется с литературными данными [42, 43], указывающими, что сначала в гидролизатах обнаруживается арабиноза в соответствии с первоочередным гидролизом гликозидных связей арабофуранозных звеньев, а скорость превращения сахаров увеличивается в ряду: глюкоза > манноза > галактоза > ксилоза > арабиноза.

Концентрация остальных сахаров (ксилозы, галактозы, глюкозы) в составе гидролизатов повысилась с увеличением продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны (рис. 3 А и Б). Глюкоза является продуктом гидролиза гемицеллюлоз и легкогидролизуемой части целлюлозы древесины сосны. Манноза также может образовываться в результате каталитической эпимеризации глюкозы.

На рисунке 4 представлена газовая хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны. Хроматограмма включает пики всех содержащихся в пробе гидролизата таутомеров моносахаров.

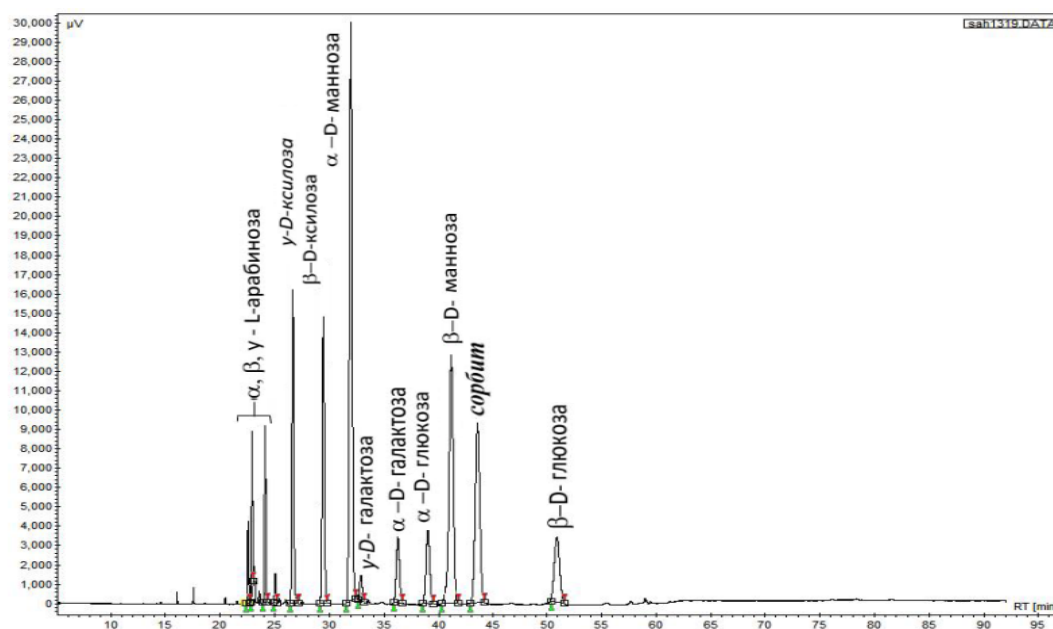


Рис. 4. Хроматограмма гидролизата, полученного гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны в течение 4 ч при температуре 100°C и жидкостном модуле 15 (катализатор 2% мас. HCl, сорбит – внутренний стандарт)

Химический анализ лигноцеллюлозы древесины сосны показал, что наибольшим изменениям в процессе гидролиза подвергаются гемицеллюлозы (таблица 2). Учитывая,

что в исходной древесине сосны их содержание составляет 17% мас., после гидролиза древесины 2%-ной HCl при температуре 100°C в течение 3 – 4 ч в лигноцеллюлозном продукте гемицеллюлоз остается около 2% мас., а после гидролиза древесины 2%-ной H₂SO₄ в аналогичных условиях 4,5 – 7,2 % мас. гемицеллюлоз.

Таблица 2. Влияние кислотных катализаторов на состав лигноцеллюлозных продуктов гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны при температуре 100°C

Сырье	Продолжительность гидролиза, ч	Содержание основных компонентов в лигноцеллюлозном продукте, % мас		
		гемицеллюлозы	целлюлоза	лигнин
Исходная древесина сосны *	отсутствует	17,0	47,6	28,0
Древесина сосны после гидролиза гемицеллюлоз 2% H ₂ SO ₄ **	1	11,7	51,1	29,2
	2	9,4	52,4	30,8
	3	7,2	53,0	33,0
	4	4,5	54,0	35,5
Древесина сосны после гидролиза гемицеллюлоз 2% HCl**	1	10,0	51,2	31,8
	2	2,6	52,8	33,0
	3	2,0	54,4	34,6
	4	1,8	55,5	36,7

*– от массы абсолютно сухой древесины; **– от абсолютно сухого лигноцеллюлозного продукта.

Целлюлоза в процессе кислотного гидролиза гемицеллюлоз древесины при температуре 100°C подвергается конверсии в меньшей степени, чем гемицеллюлозы. Содержание целлюлозы в лигноцеллюлозных продуктах сосны не уменьшается с увеличением продолжительности гидролиза, а наоборот увеличивается до 51–55,5 % мас. Рост содержания целлюлозы в продуктах связан с преимущественным удалением гемицеллюлоз из древесины в процессе гидролиза.

Наблюдаемое заметное увеличение содержания лигнина в лигноцеллюлозе сосны, по сравнению с исходной древесиной, очевидно, связано с тем, что в процессе гидролиза древесины при нагревании происходит образование лигноподобных веществ (так называемого «псевдолигнина») [44].

В ИК-спектрах древесины сосны и лигноцеллюлозы (рис. 5), полученной гидролизом гемицеллюлоз древесины в присутствии 2% мас. H₂SO₄ и 2% мас. HCl, присутствуют характеристические полосы поглощения целлюлозы в области 3600–3000, 3000–2700, 1500–1300, 1200–1000 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей –ОН и –СН, –СН₂ и деформационным и валентным колебаниям связей СО и С–О–С глюкопиранозного кольца [45, 46].

Широкая полоса поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ ИК-спектров древесины и лигноцеллюлозы сосны связана с валентными колебаниями гидроксильных групп, вовлеченных в водородные связи. В спектрах лигноцеллюлозы наблюдается снижение

интенсивности и смещение полосы поглощения в область низких частот, что свидетельствует о снижении после гидролиза количества гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей.

Древесина сосны содержит, помимо целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнин. Интенсивная полоса поглощения при 1730 см^{-1} в исходной древесине сосны свидетельствует о значительном содержании карбонильных групп, характерных для гемицеллюлоз [46, 47]. В лигноцеллюлозе, полученной гидролизом древесины сосны в присутствии катализаторов – серной или соляной кислоты, гемицеллюлоз заметно меньше, чем в древесине.

В ИК–спектрах древесины и лигноцеллюлозы сосны присутствуют полосы поглощения фенилпропановых структур лигнина ($1620\text{--}1590$, $1525\text{--}1495$ и $1475\text{--}1450\text{ см}^{-1}$). О наличии заметных количеств лигнина в образцах лигноцеллюлозы свидетельствуют интенсивные полосы поглощения при 1612 и 1516 см^{-1} .

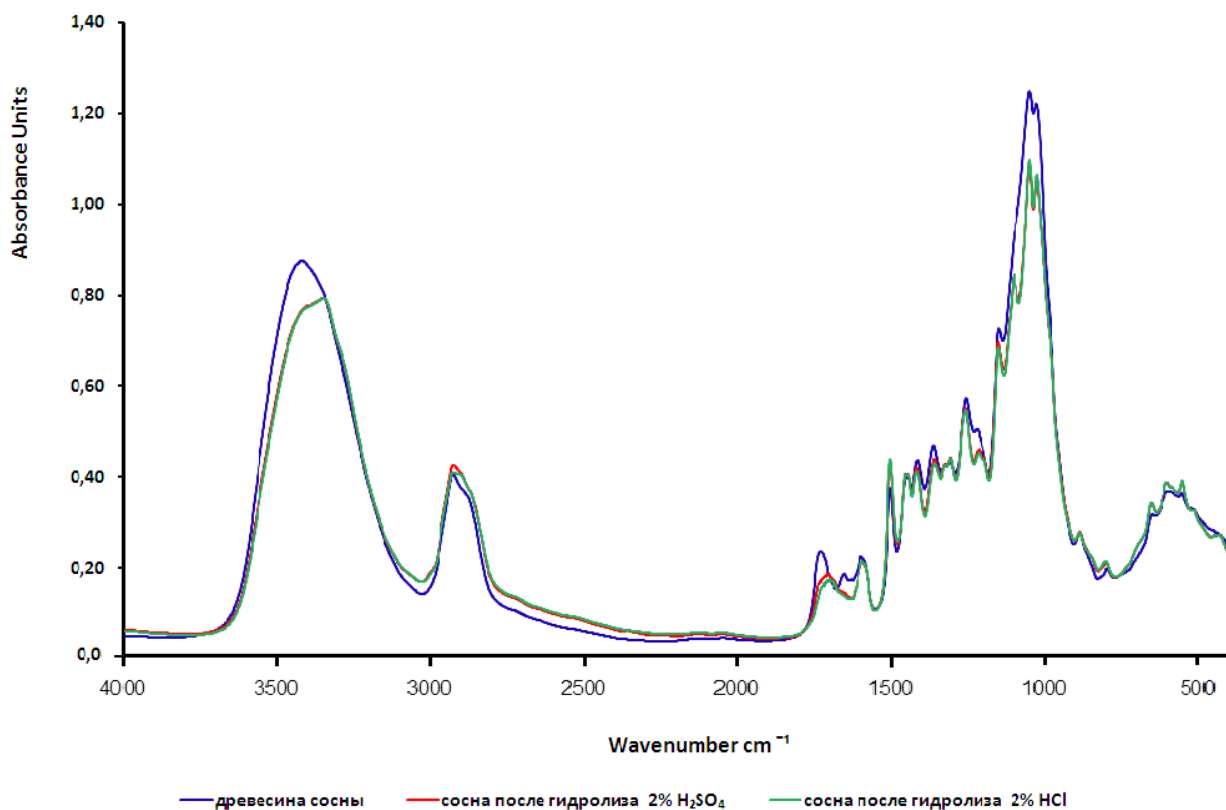


Рис. 5 – ИК–спектры древесины и лигноцеллюлозы, полученной из древесины сосны гидролизом в присутствии 2% мас. H_2SO_4 и 2% мас. HCl при температуре 100°C в течение 4 ч

Целлюлозная основа лигноцеллюлозы наглядно проявляется в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. В ИК–спектрах лигноцеллюлозы сосны, в отличие от спектра древесины, в области 1110 см^{-1} присутствует полоса поглощения, проявляющая колебания в глюकोпиранозном звене (C–O–C) целлюлозы.

Из лигноцеллюлозы с низким содержанием гемицеллюлоз методом пероксидной каталитической делигнификации [48] может быть получена качественная целлюлоза для последующей химической переработки или с целью получения биоэтанола.

Гидролиз древесины сосны в присутствии твердых кислотных катализаторов

Исследована каталитическая активность твердых кислотных катализаторов Amberlyst 15, модифицированных Сибунита-4 и SBA-15 в гидролизе гемицеллюлоз древесины сосны при температурах 110–150°C.

Для эффективного контакта твердого катализатора с твердым реагентом – опилками древесины сосны, их подвергли механической активации в мельнице АГО-2 для перевода в наноразмерное состояние. В результате тонкого механического размола древесина сосны стала более мелкодисперсной и однородной.

Сопоставлено влияние размера частиц древесины сосны на гидролиз гемицеллюлоз при 150°C. Из данных, представленных в таблице 3, следует, что при использовании в гидролизе фракции опилок 2–5 мм снижается выход моносахаров, по сравнению с реакциями, выполненными с древесиной сосны, активированной в АГО-2.

Таблица 3 – Влияние механоактивации древесины сосны на степень конверсии и суммарный выход моносахаров из гемицеллюлоз при температуре 150°C и продолжительности гидролиза 2 ч

Сырье, катализатор	Степень конверсии древесины, % мас.*	Вывод моносахаров, % мас.**
исходная древесины сосны (фр. 2–5 мм), без катализатора	25,1	22,1
активированная в АГО-2 древесина сосны, без катализатора (фр. 0,1–0,25 мм)	35,0	33,8
исходная древесины сосны (фр. 2–5 мм), катализатор Amberlyst 15	14,2	45,2
активированная в АГО-2 древесина сосны, Amberlyst 15(фр. 0,1–0,25 мм)	15,5	88,2

*от массы абс. сух. древесины, ** от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне

Кроме того, при гидролизе гемицеллюлоз активированной древесины сосны без катализатора наблюдается более высокая степень конверсии древесины (35%), чем в реакции с твердым катализатором (15,5%). Вероятно, это является следствием более высокого фактического жидкостного модуля и лучшего физического контакта древесины с водой в реакционной среде. Однако присутствие катализатора хоть и снижает абсолютную конверсию древесины, но способствует увеличению выхода моносахаров с 33,8 до 88,2 % мас. в реакциях гидролиза гемицеллюлоз активированной древесины сосны, и с 22,1 до 45,2 % мас. – в реакциях гидролиза гемицеллюлоз исходной древесины.

Установлено, что при температуре гидролиза 110–130 °С в присутствии твердых кислотных катализаторов не удалось получить высокий выход моносахаров из гемицеллюлоз активированной древесины сосны.

Максимальный выход моносахаров 93% мас. из гемицеллюлоз активированной древесины сосны получен при температуре 150°С в течение 3 ч в присутствии модифицированного SBA–15 (рис. 6). Вероятно, повышенная каталитическая активность SBA–15 в реакциях гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны объясняется более высоким содержанием (в 1,5 раза) кислотных групп в составе модифицированного SBA–15 и большей площадью удельной поверхности, по сравнению с модифицированным образцом Сибунита–4 (табл. 1).

В присутствии Amberlyst–15 при 150°С максимальный выход моносахаров из гемицеллюлоз активированной древесины сосны составил 91% мас. (3 ч) и снизился до 80% мас. (4 ч). В гидролизате появились фурфурол (0,5–0,7 г/л) и 5–гидроксиметилфурфурол (0,1–0,2 г/л).

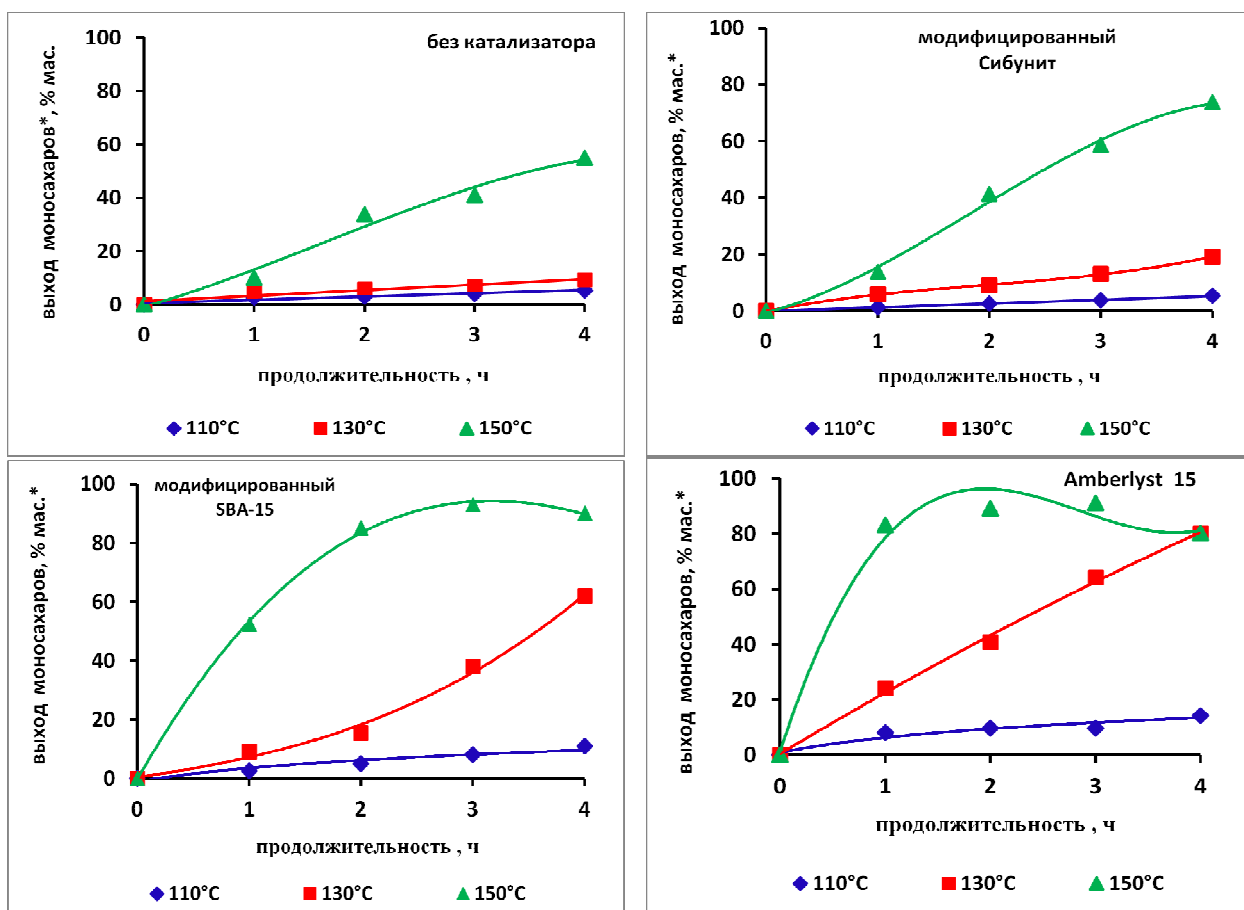


Рис. 6. Влияние температуры и продолжительности гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на выход моносахаров (* от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне)

В составе гидролизатов из активированной древесины сосны, полученных при 150°С в присутствии Amberlyst–15 и SBA–15, преимущественно содержится манноза. В

гидролизатах, полученных с модифицированным Сибунитом–4 и без катализатора в сопоставимых условиях, в основном, содержатся арабиноза, ксилоза и галактоза.

В процессе гидролиза гемицеллюлоз активированной древесины сосны в смеси «вода – твердый кислотный катализатор» при температуре 110 – 150 °С в раствор переходят гемицеллюлозы, а целлюлоза и лигнин остаются в составе лигноцеллюлозы, что подтверждается и литературными данными [49].

В ходе проведенных исследований и анализа полученных данных установлено, что максимальный выход моносахаров из гемицеллюлоз древесины сосны снижается в ряду катализаторов: HCl > SBA–15 > Amberlyst–15 > H₂SO₄ > Сибунит–4 > без катализатора (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние условий гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны на максимальный выход моносахаров в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов

Выход моносахаров, % мас.*	Выход маннозы, % мас.*	Катализаторы и условия гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны		
		катализатор	температура, °С	продолжительность, ч
96,0	50,0	HCl	100	4
93,0	40,0	SBA–15	150	3
91,2	45,0	Amberlyst–15	150	3
90,0	37,0	H ₂ SO ₄	100	4
73,7	19,0	Сибунит–4	150	4
↓ 55,0	12,0	без катализатора	150	4

* от исходного содержания гемицеллюлоз в сосне

Максимальный выход маннозы (50% мас.) получен гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны также в присутствии HCl при 100 °С в течение 4 ч. Далее снижение выхода маннозы в основном повторяет закономерность, установленную для суммарного выхода моносахаров из гемицеллюлоз, за исключением большей эффективности Amberlist–15 (по сравнению с модифицированным SBA–15) применительно к образованию маннозы (табл. 4).

Заключение

В результате проведенных исследований реакций гидролиза гемицеллюлоз древесины сосны при температуре 100–150 °С в присутствии растворенных и твердых кислотных катализаторов установлено, что максимальный выход моносахаров (96,0% мас. от исходного содержания гемицеллюлоз в древесине сосны) получен в присутствии катализатора 2% мас. HCl в течение 4 ч. В составе гидролизата содержится манноза (~ 50% от массы гемицеллюлоз в древесине сосны), ксилоза (~ 24% мас.), арабиноза (~ 5% мас.), галактоза (~ 8% мас.) и глюкоза (~ 9% мас.).

Установлено, что происходит снижение максимального выхода моносахаров из гемицеллюлоз древесины сосны в ряду катализаторов: HCl (100 °C) > SBA-15 (150 °C) > Amberlyst-15 (150 °C) > H₂SO₄ (100 °C) > Сибунит-4 (150 °C) > без катализатора (150 °C).

Гидролизаты с максимальным содержанием маннозы 50 и 45 % мас. получены гидролизом гемицеллюлоз древесины сосны в присутствии 2% мас. HCl (100°C, 4 ч) и Amberlyst-15 (150°C, 3 ч) соответственно.

Установлено, что наибольшим изменениям в процессе гидролиза древесины сосны подверглись гемицеллюлозы. Их содержание в лигноцеллюлозе уменьшилось с 17 % мас. до 1,8 % мас. после гидролиза древесины сосны 2%-ной HCl при температуре 100°C в течение 4 ч. Лигноцеллюлоза сосны после удаления гемицеллюлоз содержит 55,5 % мас. целлюлозы и может быть использована для переработки в качественную целлюлозу или с целью получения биоэтанола.

Литература

1. Sjostrom, E., Wood Chemistry. Fundamentals and Applications. Second edition ed. 1993, San Diego: Academic press. 292.
2. Aguedo M., Kohnen S., Rabetafika N., Bossche S.V., Sterckx J., Blecker C., Beauve C., Paquot M. Composition of by-products from cooked fruit processing and potential use in food products. //J Food Comp Anal. – 2012 – 27 – P.61–69.
3. Ranta K., Nieminen K., Ekholm F.S., Pol'akov'a M., Roslund M.U., Saloranta T., Leino R., Savolainen J.. Evaluation of immunostimulatory activities of synthetic mannose-containing structures mimicking the β -(1→2)-linked cell wall mannans of *Candida albicans*. //Clin Vaccine Immunol. – 2012 –19 – P. 1889–1893.
4. Mishra D.K., Hwang J.S. Selective hydrogenation of D-mannose to D-mannitol using NiO-modified TiO₂ (NiO-TiO₂) supported ruthenium catalyst. //Appl Catal. – 2013 –453 –P. 13–19.
5. Chen F.E., Zhao J.F., Xiong F.J., Xie B., Zhang P. An improved synthesis of a key intermediate for (+)-biotin from d-mannose. //Carbohyd Res. – 2007 – 342 – P.2461–2464.
6. Hu X., Shi Y., Zhang P., Miao M., Zhang T., Jiang B. D-Mannose: Properties, Production, and Applications: An Overview //Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2016 –Vol.15 – P. 773–785.
7. Kranjčec B., Papeš D., Altarac S. D-mannose powder for prophylaxis of recurrent urinary tract infections in women: a randomized clinical trial //World J Urol. – 2014 – 32 – P.79–84.
8. Hirose J., Kinoshita Y., Fukuyama S., Hayashi S., Yokoi H., Takasaki Y. Continuous isomerization of D-fructose to D-mannose by immobilized *Agrobacterium radiobacter* cells // Biotechnology Letters. – 2003 – Volume 25 – Issue 4 – P. 349–352.
9. US Patent 20,130,061,848. Coffee treatment method (2013). Kenny F.J.S., Fernandes J.A., Leclerc V.
10. Mussatto S.I., Carneiro L.M., Silva J.P.A., Roberto I.C., Teixeira J.A. A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds //Carbohyd Polym. – 2011 – 83 – P. 368–374.
11. Safarik I., Horska K., Svobodova B., Safarikova M. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal // Eur Food Res Technol. – 2012 – 234 – P.345–350.

12. Johnson-White B., Buquo L., Zeinali M., Ligler F.S. Prevention of nonspecific bacterial cell adhesion in immunoassays by use of cranberry juice. //Anal Chem. – 2006 – 78 – P.853–857.
13. Yashoda HM, Prabha TN, Tharanathan RN. Mango ripening-role of carbohydrates in tissue softening //Food Chem. – 2007 – 102 – P. 691–698.
14. Hannuksela, T., Fardim, P., Holmbom, B. Sorption of spruce O-acetylated galactoglucomannans onto different pulp fibres. // Cellulose – 2003 – 10 – P. 317 – 324.
15. Marzioletti T.,Valenzuela Olarte M. B, Sievers C., Hoskins T. J. C., Agrawal P. K., Jones Ch. W. Dilute acid hydrolysis of loblolly Pine: A comprehensive approach //Ind. Eng. Chem. Res. – 2008 – 47 – P.7131–7140.
16. Arora A., Carrier D.J. Understanding the pine dilute acid pretreatment system for enhanced enzymatic hydrolysis //ACS Sustainable Chem. Eng. – 2015 – 3 (10) – P. 2423–2428.
17. Zhang T., Pan Z., Qian Ch., Chen X. Isolation and purification of D-mannose from palm kernel //Carbohydrate Research. – 2009 – 344 – P. 1687–1689.
18. Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B., Willför S., Murzin D. Yu. Synthesis of rare sugars by hydrolysis of hemicelluloses – a review. // Chemical Reviews – 2011– 111– P. 5638-5666.
19. P. Reyes, R. T. Mendonça, M. G. Aguayo, J. Rodríguez, B. Vega, P. Fardim. Extraction and characterization of hemicelluloses from *Pinus radiata* and its feasibility for bioethanol production // Revista Árvore, Viçosa-MG. – 2013 – v.37 (1) – P.175-180.
20. Capolupo, Faraco. Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development //Applied Microbiology and Biotechnology. – 2016 – Volume 100 – Issue 22 – P. 9451–9467.
21. Fan S.P., Jiang L.Q., Chia C.H., Fang Z., Zakaria S., Chee K.L. High yield production of sugars from deproteinated palm kernel cake under microwave irradiation via dilute sulfuric acid hydrolysis // Bioresource Technol. – 2014 – 153 – P. 69–78.
22. Klinke H. B., Thomsen A. B., Ahring B. K. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass // Applied microbiology and biotechnology. – 2004 – Volume 66 – Issue 1 – P.10–26.
23. О.В. Яценкова, А.И. Чудина, А.М. Скрипников, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов. Влияние концентрации сернокислотного катализатора на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы // Журнал СВУ. – 2015. – №2. – С.211–221.
24. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. et al. Hydrolysis of sugars using magnetic silica nanoparticles with sulfonic acid groups // Chem. Lett. – 2011. – Vol. 40. – P. 1195-1197.
25. P. D. Cara, M. Pagliaro, A. Elmekawy, D. R. Brown, P. Verschuren, N. R. Shiju, G. Rothenberg. Hemicellulose hydrolysis catalysed by solid acids. // Catal. Sci. Technol. – 2013 – Vol. – 3. P. 2057–2061.
26. L.Vilcocq, P. C. Castilho, F. Carneiro, L. C. Duarte. Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: a review. // Chem Sus Chem – 2014. – Vol. 7. – P. 1010–1019.
27. 4. P. L. Dhepe, R. Sahu. A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose. // Green Chem. – 2010. – Vol. 12. – P. 2153–2156.
28. A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts //Green Chem. - 2008, 10(10), 1033–1037.
29. Suganuma S, Nakajima K, Kitano M. et al. Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH and OH Groups //J. Am. Chem. Soc., 2008. – 130. – p.12787-12793.
30. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures // Chem. Commun. – 2010. – 46. – P. 6935–6937.
31. Degirmenci V, Uner D, Cinlar B et al. Sulfated Zirconia Modified SBA-15 Catalysts for Cellobiose Hydrolysis//Catalysis Letters, 2011, vol. 141, P. 33-42.
32. Takagaki A., Nishimura M., Nishimura S. et al. Hydrolysis of Sugars Using Magnetic Silica Nanoparticles with Sulfonic Acid Groups //Chem. Lett., 2011, - vol. 40, P. 1195-1197

33. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, P. 6024–6036.
34. Zhao D.Y., Feng J.L., Huo Q.S. et.al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // *Science*. - 1998. - Vol.279. - P.548-552.
35. Pang J., Wang A., Zheng M., Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, P. 6935-6937.
36. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC-MS analyses // *J. Chromatogr. B*. – 2011. – V. 879. - P. 1226-1240.
37. Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, О.В. Яценкова, И.Г. Судакова, А.М. Скрипников, Н.Г. Береговцова, В.И. Шарыпов Разработка методов получения качественных гидролизатов, основанных на интеграции каталитических процессов пероксидной делигнификации и кислотного гидролиза древесины березы // *Катализ в промышленности*. – 2017. – вып. 17 (№6). – С.543–553.
38. Tappi, 2009. Carbohydrate composition of extractive-free wood and wood pulp by gas–liquid chromatography (Reaffirmation of T 249 cm-09).
39. Tappi, 2006. Acid-insoluble lignin in wood and pulp (Reaffirmation of T 222 om-02).
40. Sluiter J.B., Ruiz R.O., Scarlata C.H., Sluiter A.D., Templeton D. W. Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods. // *J. Agric. Food Chem.* – 2010. – V.58 – P. 9043–9053.
41. Tappi, 2002. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C (Reaffirmation of T 211 om-02).
42. Herrera R., Thomas da Silva D., Iliano–Ponte R., Labidi J. Characterization of pine wood liquid and solid residues generated during industrial hydrothermal treatment. // *Biomass and Bioenergy*. – 2016. –95. – P. 174–181.
43. Lai Y. Z. Chemical degradation in wood and cellulosic chemistry // Hon. David NS, Shiraishi N, 2nd edn. Marcel Dekker Inc., New York, 2001. P. 443-512.
44. Кузнецова С.А., Александрова Н.Б., Кузнецов Б.Н. Состав и превращения основных компонентов автогидролизованной древесины сосны, ели и осины. *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2001. – 9. – №5. – с. 655-665. [Kuznetsova S.A., Alexandrova N.B., Kuznetsov B.N. Composition and transformation of the main components of autohydrolyzed pine, spruce and aspen // *Chemistry for sustainable development*. 2001. T. 9, №5. P. 655-665.(in Russ.)]
45. Hinterstoisser B., Salmén L. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH valencyrange of the spectrum of Cellulose I // *Cellulose*. – 1999. – Vol.6 – №3 – P. 251-263.
46. Feng Xu, Jianming Yu, Tesfaye Tesso, Floyd Dowel, Donghai Wang. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. // *Applied Energy*. – 2013. – V.104. – P.801–809.
47. M. Fan, D. Dai, B. Huang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform – 2012. Materials Analysis, Dr. SalihSalih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0594-7.
48. Яценкова О.В., Судакова И.Г., Скрипников А.М., Кузнецов Б.Н. Влияние условий пероксидной каталитической делигнификации древесины березы на выход и состав целлюлозных продуктов. *Ж. Сибирского федерального университета*. 2016. Т. 9(2), С. 188-200. [Yatsenkova O.V., Sudakova I.G., Skripnikov A.M., Kuznetsov B.N. The Influence of Conditions of Birch Wood Peroxide Catalytic Delignification on the Yield and Composition of Cellulosic Products. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. 2016. Vol. 9(2), P. 188-200. (In Russ.)]
49. P. Dhepe, R. Sahu. A solid-acid-based process for the conversion of hemicelluloses // *Green Chem.* – 2010. – 12. – P. 2153–2156.